

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局  
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



<p>(51) 国際特許分類6 C11D 17/06, 3/08, 10/02</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/33970</p> <p>(43) 国際公開日 1997年9月18日(18.09.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/00809</p> <p>(22) 国際出願日 1997年3月13日(13.03.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/59382 1996年3月15日(15.03.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 花王株式会社(KAO CORPORATION)[JP/JP] 〒103 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 山口 修(YAMAGUCHI, Shu)[JP/JP] 谷本 均(TANIMOTO, Hitoshi)[JP/JP] 妻島正樹(TSUMADORI, Masaki)[JP/JP] 山下博之(YAMASHITA, Hiroyuki)[JP/JP] 〒640 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社 研究所内 Wakayama, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 細田芳徳(HOSODA, Yoshinori) 〒540 大阪府大阪市中央区谷町二丁目8番1号 大手前M2ビル 細田国際特許事務所 Osaka, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CN, JP, KR, US, VN, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: HIGH-DENSITY GRANULATED DETERGENT COMPOSITION FOR CLOTHES</p> <p>(54) 発明の名称 衣料用高密度粒状洗剤組成物</p> <p>(57) Abstract A high-density granulated detergent composition for clothes which is prepared by blending a non-soap anionic surfactant with a crystalline alkali metal silicate in such a way as to inhibit the contact of the surfactant with the silicate as completely as possible and which exhibits high detergency even when used in a reduced amount and does not suffer from any lowering in the detergency even after long-term storage. This composition is one comprising (A) a non-soap anionic surfactant, (B) a crystalline alkali metal silicate and (C) a sequestering agent other than the component (B) and having a bulk density of 0.7 to 1.2 g/cm<sup>3</sup>, and is characterized in that the amount of the component (A) is 10 to 50 wt.% and the total amount of the components (B) and (C) is 30 to 80 wt.% with the (B) to (C) weight ratio being from 1:15 to 5:1, that at least part of the component (B) is incorporated into a particulate builder comprising a binder and, if necessary, an aluminosilicate salt, and that the content of the component (A) in the builder is less than 10 wt.%.</p>		

(57) 要約

本発明は、非石鹼性陰イオン界面活性剤と結晶性アルカリ金属イオンケイ酸塩とをできるだけ非接触の状態で配合することにより、使用量が少なくても十分な洗浄力を有し、且つ長期保存後も洗浄力が低下しない衣料用高密度粒状洗剤組成物を得ることを目的とするものであり、(A) 非石鹼性陰イオン界面活性剤、(B) 結晶性アルカリ金属ケイ酸塩及び(C) 成分(B)以外の金属イオン封鎖剤を含有する嵩密度 $0.7 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ の衣料用高密度粒状洗剤組成物であって、(A)の配合量が $10 \sim 50$ 重量%、(B)と(C)の合計の配合量が $30 \sim 80$ 重量%、重量比 $(B)/(C) = 1/15 \sim 5/1$ であり、且つ、成分(B)の少なくとも一部は、バインダー及び場合により配合されるアルミノケイ酸塩を含有してなるビルダー粒子中に配合され、更に、当該ビルダー粒子は成分(A)を $10$ 重量%未満含有することを特徴とするものである。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	SD	スーダン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	GB	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BB	バルバドス	GE	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BE	ベルギー	GR	ギリシア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BG	ブルガリア	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BJ	ベナン	GN	ギニア	MK	マケドニア	TD	チャード
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	UA	ウクライナ	TG	トーゴ
BY	ベラルーシ	HE	ハンガリー	ML	マリ	TJ	タジキスタン
CA	カナダ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MR	モーリタニア	TR	トルコ
CG	コンゴ	IT	イタリア	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	JP	日本	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン共和国
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NL	オランダ	VN	ベトナム
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CZ	チェコ共和国	KR	大韓民国	NZ	ニュージーランド		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド		
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	PT	ポルトガル		
		LK	スリランカ	RO	ルーマニア		

## 明 細 書

## 衣料用高密度粒状洗剤組成物

## 技術分野

本発明は衣料用高密度粒状洗剤組成物に関する。更に詳しくは、長期保存後の劣化が少なく且つ少ない使用量で優れた洗浄力を得ることができる衣料用高密度粒状洗剤組成物に関する。

## 背景技術

洗剤に配合するビルダーには、現在までに多くのキレート剤、イオン交換剤、アルカリ剤、分散剤等が報告されている。以前は、水溶性であり洗浄力良好であること等の理由から、トリポリリン酸塩を主体とするリン酸系キレート剤を用いた配合が主として用いられていた。

しかしながら、近年、トリポリリン酸塩は、湖沼等の閉鎖系水域の富栄養化への懸念から使用が減少し、引用によりその開示が本明細書に取り込まれる、特開昭50-12381号公報に代表されるような結晶性アルミノケイ酸塩（ゼオライト）が多く用いられるようになった。このようなゼオライトを用いた配合では、洗剤の標準使用量は、1回の洗濯サイクルにつき40gであり、1回の洗濯サイクルは30L程度が日本国内では一般的であった。また、当時の粉末洗剤は、冷水に対する溶解性の点から、0.20～0.45g/ml程度の低嵩密度であった。その結果、標準使用容積は約90～200ml/30Lにも及び、物流、店頭、家庭等において取扱い上大変不便なものであった。

そこで、洗剤をコンパクト化するための検討が精力的に試みられてきた。例えば、引用によりその開示が本明細書に取り込まれる、特開昭62-167396号公報、特開昭62-167399号公報、特開昭62-253699号公報に

見られるように、従来洗剤に含まれていた粉末化助剤である結晶性無機塩、例えば硫酸ナトリウムの大幅な低減により、また引用によりその開示が本明細書に取り込まれる、特開昭61-69897号公報、特開昭61-69899号公報、特開昭61-69900号公報、特開平5-209200号公報などにみられるように洗剤の嵩密度を大きくする製造技術の発明により、嵩密度は0.60~1.00 g/mlに、洗剤の標準使用量は25~30 g/30 Lになり、結果として標準使用容積は25~50 ml/30 Lまでコンパクト化された。

一方で特開平5-184946号公報、及び特開昭60-227895号公報などに特定構造の結晶性アルカリ金属ケイ酸塩が開示されており、その開示は引用により本明細書に取り込まれる。その結晶性アルカリ金属ケイ酸塩は、イオン交換能以外にもアルカリ剤の作用（アルカリ能）を示す為、ゼオライトなどの金属イオン封鎖剤、及び炭酸ナトリウムなどのアルカリ剤の2つの成分で従来満足していた機能をこれらの結晶性アルカリ金属ケイ酸塩のみでまかなうことができるという考えから、よりコンパクトな洗剤の可能性についてアプローチがなされてきた。

例えば特開平6-116588号公報は、結晶性アルカリ金属ケイ酸塩を配合する洗剤組成物に係るものであり、その開示は引用により本明細書に取り込まれる。この公報中の実施例において、洗濯時の添加量を従来より25重量%少なくした場合においても、従来と変わらない洗浄力を得ることが可能な、よりコンパクトな洗剤が開示されている。しかしながら、その配合組成は界面活性剤によって汚れ中の油分を可溶化することをその技術思想の主流とする、従来の洗浄理論に基づいた組成であり、加えてアルカリ剤とイオン交換剤を結晶性アルカリ金属ケイ酸塩に置換しただけの組成であることから、イオン交換能はほとんど結晶性アルカリ金属ケイ酸塩のみに因って発現されることになり、イオン交換能が不足する上、結晶性アルカリ金属ケイ酸塩のアルカリ剤としての機能が先行するため、洗濯用水の硬度による影響が大きくなり洗浄力は必ずしも満足できるものではな

かった。そのため、これ以上洗剤組成物の使用量を減らすと洗浄力は維持できなかった。

また、引用によりその開示が本明細書に取り込まれる、特開昭60-227895号公報の結晶性アルカリ金属ケイ酸塩（結晶性層状シリケート）に関する特許出願もいくつかなされている。例えば、引用によりその開示が本明細書に取り込まれる、特表平6-502199号公報には層状の結晶性アルカリ金属ケイ酸塩、ゼオライト及びポリカルボキシレートを特定の配合率で配合する繊維上の皮膜形成のない、優れた洗浄力及び漂白剤安定性を示す洗剤が開示されており、その開示は引用により本明細書に取り込まれる。しかし、この公報に開示されている配合条件では、洗濯時の洗剤の添加量を少なくした場合、ビルダー組成中の結晶性アルカリ金属ケイ酸塩の配合量が少ないためアルカリ能が不足し、洗浄力は保てない。また少ない洗剤使用量で優れた洗浄力を発揮するという技術思想は全く示されていない。

その他、引用によりそれぞれの開示が本明細書に取り込まれる、特表平6-500141号公報、特開平2-178398号公報又は特開平2-178399号公報などの結晶性アルカリ金属ケイ酸塩（結晶性層状シリケート）を配合する特許公報についても同様であり、本発明のような使用量の少ない洗剤に関するものではなく、これら特許公報の実施例に記載された組成で洗剤の添加量を減らした場合、洗浄力は低下する。

更に引用によりその開示が本明細書に取り込まれる、特開平7-53992号公報には、前記特開昭60-227895号公報に記載された結晶性層状シリケートを他のアルカリ剤と金属イオン封鎖剤等のビルダーに対して過剰になるような比率で配合することによって、一回使用量が低減することが記載されているが、この公報に開示されているこれらの技術思想は従来のアルカリ剤及び金属イオン封鎖剤の2剤を結晶性アルカリ金属ケイ酸塩1剤に置換するという技術思想を言い換えたに過ぎず、また長期保存後の洗浄力の低下の問題点について何らの示唆

もされていない。

上記の如く結晶性層状シリケート即ち結晶性アルカリ金属ケイ酸塩を配合する従来技術において、十分な洗浄力を示す組成は知られておらず、その上、陰イオン界面活性剤を主界面活性剤として使用する粉末洗剤に結晶性アルカリ金属ケイ酸塩を多量配合した場合、長期保存後の粉末物性、並びに洗浄力が低下するという問題点も見いだされている。

本発明の目的は、洗浄力に優れ、且つ保存後でも劣化しない衣料用洗剤組成物を提供することにある。

これらの本発明の目的及び他の目的は、以下の記載から明らかにされるであろう。

#### 発明の開示

本発明者らは、鋭意検討の結果、きわめて単純な洗浄系から衣類の洗浄条件と洗浄性の関係を見出し、特定の高アルカリ・低硬度化された洗浄条件における優れた洗浄力の理由を解析することによって、より使用量が少なくすむ洗剤組成物を開発するに至った。

即ち、良好な洗浄性を示すことのできる洗濯液を検討したところ、本発明者らは高pHで且つ低硬度になるほど、洗浄力の界面活性剤濃度に対する依存性が低くなり、優れた洗浄力が得られることを見出した。また、高pHであっても高硬度の場合、極端に洗浄力が低下する。又、アルカリ剤を配合せず、界面活性剤のみを含有する組成物で洗浄した場合、低硬度での洗浄力は低い、洗浄力の硬度に対する依存性はアルカリ剤配合系に比べて十分に小さい。このような結果に基づいて、更に本発明者らは洗濯液と汚れの関係について検討を進めた。

衣類に付着する代表的な汚れである皮脂汚れは、脂肪酸及びグリセリドを含んでおり、汚れはこれらの有機物質とカーボンや泥又は角質が混合されたものであると考えられる。高pHの場合、グリセリドの加水分解による脂肪酸の含有量が

増える一方で、脂肪酸はアルカリによる塩になる反応が進む。脂肪酸のアルカリ金属塩は石鹼であり、洗濯液のアルカリ化によって脂肪酸塩は汚れとともに洗濯液中に溶解し易くなる。その一方でアルカリ金属塩である脂肪酸塩は従来の脂肪酸に比べて格段に硬水中のカルシウムやマグネシウムイオン等と反応しやすくなり、汚れの洗濯液へ遊離する速度との競争反応になってくる。硬水中の硬度成分と反応した脂肪酸ないし脂肪酸塩は、水に溶解しにくいスカムを形成するため、汚れは布の界面から遊離することなく固化してしまい落ちにくい状態になる。これらスカム化はアルカリ能が高くなるほど早くなることが考えられ、これは、上記のように、より高pHで且つ低硬度の場合は優れた洗浄力を示した一方で、高pHで且つ高硬度の場合は低い洗浄力を示す結果になったこと、またアルカリ剤を配合しない場合は皮脂汚れを界面活性剤だけの力で洗浄しているため、洗浄力の硬度への依存性がアルカリ剤配合系に比べ小さくなることと合致する。

これらの現象から本発明者らは、洗剤の使用量を少なくする方法として低硬度で且つ高pHの洗濯液の状況をつくることによって、汚れ中の脂肪酸を石鹼として利用する一方でスカム化の影響をできるだけ防止することができることに気づいた。その具体的な方法として本発明者らは結晶性アルカリ金属ケイ酸塩とこれ以外の金属イオン封鎖剤とがある組成要件を満足し、それらを特定の配合比率で且つ特定配合量の範囲で配合される洗剤組成物を調製する必然性を見出した。

また、更に、本発明者らが所望とする洗剤を開発するにあたって、種々の検討を重ねてきたところ、衣料用の粉末洗剤として最も多くの洗剤に配合されているアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムをはじめとする非石鹼性の陰イオン界面活性剤を主界面活性剤として使用した場合、長期保存後に洗浄力が低下するような傾向が見られた。洗浄性低下の理由として、本発明者らは非石鹼性の陰イオン界面活性剤が結晶性アルカリ金属ケイ酸塩と反応しやすい傾向があることを見いだした。

以上のことから、本発明者らは使用量が少なくても十分な洗浄力を示し、且つ

長期保存後も洗浄力が低下しない衣料用の高密度粒状洗剤組成物が得られることを見出した。このような効果が得られるのは以下の理由からと思われる。低硬度・高pHの洗濯液を実現するために結晶性アルカリ金属ケイ酸塩とこれ以外の金属イオン封鎖剤を特定の配合比率で配合している。また、非石鹼性陰イオン界面活性剤と結晶性アルカリ金属ケイ酸塩とをできるだけ非接触の状態に配合されている。このような知見に基づき本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、

(1) (A) 1種以上の非石鹼性陰イオン界面活性剤、

(B) 1種以上の結晶性アルカリ金属ケイ酸塩及び

(C) 成分(B)以外の1種以上の金属イオン封鎖剤

含有してなり、

成分(A)の配合量が10～50重量%、成分(B)と成分(C)の合計の配合量が30～80重量%であり、成分(C)に対する成分(B)の割合が重量比で、

$(B)/(C) = 1/15 \sim 5/1$ であり、且つ、(B)該結晶性アルカリ金属ケイ酸塩の少なくとも一部は、結晶性アルカリ金属ケイ酸塩、バインダー及び場合により配合されるアルミノケイ酸塩とを含有してなるビルダー粒子中に配合され、更に、当該ビルダー粒子は(A)非石鹼性陰イオン界面活性剤を10重量%未満含有する、嵩密度が $0.7 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ である衣料用高密度粒状洗剤組成物、

(2) 成分(B)の全部が、該ビルダー粒子中に配合されている前記(1)記載の衣料用高密度粒状洗剤組成物、

(3) バインダーが、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、脂肪酸、脂肪酸塩、並びにポリエチレングリコールから選ばれる少なくとも一種である前記(1)又は(2)記載の衣料用高密度粒状洗剤組成物、

(4) 結晶性アルカリ金属ケイ酸塩が、 $0.5 \sim 2.6$ の $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比を有するものである前記(1)～(3)いずれか記載の衣料用高密度粒状



洗剤組成物、

- (5) ビルダー粒子の平均粒径が、 $250 \sim 1000 \mu\text{m}$ である前記(1)～(4)いずれか記載の衣料用高密度粒状洗剤組成物、
- (6) 結晶性アルカリ金属ケイ酸塩が、 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ の平均粒径を有するものである前記(1)～(5)いずれか記載の衣料用高密度粒状洗剤組成物、並びに
- (7) 非石鹼性陰イオン界面活性剤が、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸塩、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸メチルエステル塩、アルキル硫酸塩、アルケニル硫酸塩、及びポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩から選ばれる少なくとも一種である前記(1)～(6)いずれか記載の衣料用高密度粒状洗剤組成物、に関する。

#### 図面の簡単な説明

図1は、カルシウムイオン濃度の対数と電位の関係を示す検量線を表した図であり、

図2は、 $\text{CaCl}_2$ 水溶液の滴下量とカルシウムイオン濃度の関係を示す図であり、及び

図3は、実施例で洗剤の保存に使用した紙製容器の製造過程を示す図である。

図2中の符号は以下の通りである。

Aは線Qの延長線と横軸との交点であり、Pはブランクの溶液（キレート剤を使用していない緩衝液を用いた場合）のデータであり、Qはキレート剤含有緩衝液を用いた場合のデータである。

#### 発明を実施するための最良の形態

優れた洗浄力を得るためには、先ず高pHかつ低硬度の洗濯液を実現させる必要があり、以下のような条件が必要である。

- (i) 汚れ中の脂肪酸が硬度により影響されない量の金属イオン封鎖剤が存在す

ること。

(ii) 好適な高pHで緩衝するアルカリ剤が存在すること。

高pHを得るためにはアルカリ金属ケイ酸塩が好ましいが、通常洗剤に使用されているJIS 1号、2号等のケイ酸塩は金属イオン封鎖能を示さない一方で、結晶性アルカリ金属ケイ酸塩は(i)、(ii)を同時に満足することから、より好適である。しかしながら、結晶性アルカリ金属ケイ酸塩を使用する場合においても注意を要する。その理由は、低硬度化のために結晶性アルカリ金属ケイ酸塩の配合量を増加させるとアルカリ能も増加する。この場合、必然的に脂肪酸塩中のアルカリ金属イオンとCaイオンやMgイオンとの交換速度も増してくることになり好ましくない。従って、より好ましい条件を満たすためには、その他の金属イオン封鎖剤を本発明で規定する特定の比率で配合することが必要である。

従って、本発明の衣料用高密度粒状洗剤組成物としては、

- (A) 1種以上の非石鹼性陰イオン界面活性剤、
- (B) 1種以上の結晶性アルカリ金属ケイ酸塩及び
- (C) 成分(B)以外の1種以上の金属イオン封鎖剤

含有してなり、

成分(A)の配合量が10～50重量%、成分(B)と成分(C)の合計の配合量が30～80重量%であり、成分(C)に対する成分(B)の割合が重量比で、

$(B)/(C) = 1/15 \sim 5/1$ であり、且つ、(B)該結晶性アルカリ金属ケイ酸塩の少なくとも一部は、結晶性アルカリ金属ケイ酸塩、バインダー及び場合により配合されるアルミノケイ酸塩と含有してなるビルダー粒子中に配合され、更に、当該ビルダー粒子は(A)非石鹼性陰イオン界面活性剤を10重量%未満含有する、嵩密度が $0.7 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ のものが挙げられる。かかる洗剤組成物は、洗浄性を損なうことなくその使用量を減少させることができる。

ここで、複合汚れに対して効果的な洗浄力を得るために、(A)非石鹼性陰イオン界面活性剤は全組成中に10～50重量%配合され、好ましくは20～50

重量%配合され、さらに好ましくは20～40重量%配合される。また、成分(B)の結晶性アルカリ金属ケイ酸塩と成分(C)の成分(B)以外の金属イオン封鎖剤との配合比率が重量比で、 $(B)/(C) = 1/15 \sim 5/1$ であり、且つ全組成物中の成分(B)と成分(C)との合計量が30～80重量%、好ましくは40～70重量%となるように配合される。(A)非石鹼性陰イオン界面活性剤、(B)結晶性アルカリ金属ケイ酸塩及び(C)結晶性アルカリ金属ケイ酸塩以外の金属イオン封鎖剤のそれぞれの配合量は、これらの配合量の範囲において最も効果的である。また成分(B)と成分(C)との重量比も本発明の効果を充分に奏するために必要である。

なお成分(B)と成分(C)との好ましい重量比は、 $(B)/(C) = 1/15 \sim 3/1$ であるが、さらに好ましい重量比は使用する洗濯液の初期硬度によって異なる。硬度は国や地理的状況の違いによって異なり、例えば、日本国では通常4°DH付近であるのに対し、米国では、6°DH以上、欧州では10°DHを越える高硬度の水を洗濯用水として使用している。本発明では、水の硬度が2～6°DHの場合は、成分(C)に対する成分(B)の重量比は $(B)/(C) = 3/7 \sim 3/1$ 、水の硬度が6～10°DHの場合は、その重量比は $(B)/(C) = 1/6 \sim 4/3$ 、水の硬度が10～20°DHの場合は、その重量比は $(B)/(C) = 1/15 \sim 1/1$ がさらに好ましい。

本発明は上記配合条件に加えて以下に示す条件を満たす必要がある。すなわち、結晶性アルカリ金属ケイ酸塩の少なくとも一部、好ましくは全結晶性アルカリ金属ケイ酸塩のうち80重量%以上、特に好ましくはその全てがバインダーによって粒状化され、生成する粒子が洗剤組成物中にビルダー粒子として配合されることが必要である。さらに、該ビルダー粒子には非石鹼性陰イオン界面活性剤を10重量%(ビルダー粒子あたり)未満、好ましくは5重量%未満配合することである。本発明の粒状洗剤組成物においては、結晶性アルカリ金属ケイ酸塩が非石鹼性の陰イオン界面活性剤を含有する粒子中に実質的に存在していないので、洗

剤組成物は長期保存後においても十分な洗浄力を奏する。ビルダー粒子は、結晶性アルカリ金属ケイ酸塩、結晶性アルカリ金属ケイ酸塩を造粒するためのバインダー、並びに場合によりゼオライト等の結晶性及び／又は非晶性のアルミノケイ酸塩から実質的に構成されるものである。その他成分として、蛍光染料、香料、シリカ化合物などの市販の吸油性担体〔例えば、チキソレックス（コフランケミカル社製）、トクシール（徳山曹達株式会社製）〕等を配合することができる。

結晶性アルカリ金属ケイ酸塩である結晶性層状ケイ酸ナトリウム及び／又はゼオライトをバインダーにより造粒することにより得られるビルダー粒子とそれを配合した洗剤については特表平6-502445号公報にて既に知られており、その開示は引用により本明細書に取り込まれる。この公報においては、バインダーとして非石鹼性の陰イオン界面活性剤を使用し、また実施例に至っては、結晶性層状ケイ酸ナトリウムを含むビルダー粒子に非石鹼性の陰イオン界面活性剤を必要以上配合するものであり、本発明に示されているような非石鹼性の陰イオン界面活性剤と結晶性アルカリ金属ケイ酸塩との接触状態の問題点を示唆するものではない。また洗剤の使用量を少なくするための組成要件に関する示唆はなされていない。

ビルダー粒子に使用されるバインダーとしては非水系のものが好ましく、例えば、重量平均分子量が3000～30000のポリエチレングリコール、以下例示されている非イオン性の界面活性剤、並びに脂肪酸塩が好ましく用いられる。特に好ましくは、例えば非イオン界面活性剤としてはアルキル鎖の炭素原子数が10～20のアルコールにエチレンオキシドを平均4～10モル付加させたエチレンオキシド付加体であるポリオキシエチレンアルキルエーテルが挙げられる。ビルダー粒子中の結晶性アルカリ金属ケイ酸塩の配合量が20重量％を越える場合は、脂肪酸塩は脂肪酸として造粒時に添加し、結晶性アルカリ金属ケイ酸塩にて固相状態で中和する方法を使用してもよい。特に好ましくは脂肪酸及び／又は脂肪酸塩を非イオン界面活性剤と併用することであり、粉末物性と溶解性に

優れたビルダー粒子を得ることができる。ビルダー粒子を製造する場合は前記の特表平6-502445号公報の他に、引用によりその開示が本明細書に取り込まれる、特開平6-10000号公報、特開平5-209200号公報、DE19529298号公報、WO9526394号公報を参考にすることができ、得られたビルダー粒子はアルミノケイ酸塩等の表面被覆剤によりで被覆することが好ましい。

なおビルダー粒子の好適な組成範囲は以下に示す通りである（重量％はビルダー粒子中の割合を示す）。

結晶性アルカリ金属ケイ酸塩	10～80重量％
バインダー	10～40重量％
アルミノケイ酸塩（無水換算）	0～40重量％

バインダーは非イオン界面活性剤、脂肪酸、脂肪酸塩、ポリエチレングリコールから選択される少なくとも一種であることが好ましく、特に好ましくはポリオキシエチレンアルキルエーテル、脂肪酸、脂肪酸塩、ポリエチレングリコールから選択される少なくとも一種である。またバインダーの特に好ましい配合比としては重量比でポリオキシエチレンアルキルエーテル：脂肪酸塩（脂肪酸として添加）：ポリエチレングリコール＝10：1：0～10：30：100である。

バインダーは添加時に加熱して液状で粉末成分に噴霧ないし滴下することが好ましく、また複数のバインダー成分を併用してもよく、例えば非イオン界面活性剤、ポリエチレングリコール、脂肪酸、及び脂肪酸塩から選択される少なくとも1種を混合したものを使用してもよい。本発明では特に、ポリオキシエチレンアルキルエーテル及び脂肪酸、場合によりポリエチレングリコールを結晶性アルカリ金属ケイ酸塩に添加して得られるビルダー粒子が、特に安定であるため、好ましい。結晶性アルカリ金属ケイ酸塩表面で、該アルカリ金属ケイ酸塩と脂肪酸との中和反応が起こり、生成するゲル状の中和物が他のバインダー成分とともに表面を被覆した状態になる。

ビルダー粒子の平均粒径は好ましくは $250 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $350 \sim 600 \mu\text{m}$ であり、また結晶性アルカリ金属ケイ酸塩の平均粒径は好ましくは $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $5 \sim 35 \mu\text{m}$ である。これらビルダー粒子及び結晶性アルカリ金属ケイ酸塩の粒径は、使用量が少ない場合においても良好な洗浄性を得ることができることから好適である上に、粉末物性や溶解性に対しても好適なものである。このような平均粒径及び粒度分布を有する結晶性アルカリ金属ケイ酸塩は、振動ミル、ハンマーミル、ボールミル、ローラーミル等の粉砕機を用い、粉砕することによって調製することができる。

硬度は国や地理的状況の違いによって異なることは上述したとおりであるが、その結果、標準使用量もそれに応じて最適化される。

従って、洗濯液の初期硬度が異なる場合の洗剤濃度は次のようになる。

- 1)  $2 \sim 6^{\circ} \text{DH}$ の洗濯用水に対しては、洗濯液中の洗剤組成物の濃度が好ましくは $0.33 \sim 0.67 \text{ g/L}$ 、さらに好ましくは $0.33 \sim 0.50 \text{ g/L}$ である。
- 2)  $6 \sim 10^{\circ} \text{DH}$ の洗濯用水に対しては、洗濯液中の洗剤組成物の濃度が好ましくは $0.50 \sim 1.20 \text{ g/L}$ 、さらに好ましくは $0.50 \sim 1.00 \text{ g/L}$ である。
- 3)  $10 \sim 20^{\circ} \text{DH}$ の洗濯用水に対しては、洗濯液中の洗剤組成物の濃度が好ましくは $0.80 \sim 2.50 \text{ g/L}$ 、さらに好ましくは $1.00 \sim 2.00 \text{ g/L}$ である。

このような条件において本発明の衣料用洗剤組成物は従来以上の優れた洗浄性能を得ることができる。なお、DH硬度はイオンカップリングプラズマ法（ICP法）で容易に測定することができる。

なお、高すぎるpHは硬度による影響を受けやすくなるため、上記洗濯液濃度条件を満たす使用量を添加した時に洗濯液の $25^{\circ}\text{C}$ での最大pHが $11.5$ を超えないもの、好ましくは $10.5 \sim 11.2$ 、更に好ましくは $10.7 \sim 11$ 。

0 のものが好ましい。

ここでいう最大pHとは、被洗濯物の入っていない25℃の蒸留水に洗剤組成物を添加して所定の濃度にした場合の最大pH値を意味する。即ち、最大pHは以下のようにして測定される。25℃の蒸留水1リットルに所定の濃度の洗剤組成物を添加し、通常ガラス電極pH計等を用いて、攪拌しながら測定を行い、この時得られる最大pH値をいう。

以下、各成分について説明する。

#### (A) 非石鹼性陰イオン界面活性剤

本発明に用いられる非石鹼性の陰イオン界面活性剤は脂肪酸塩以外の陰イオン界面活性剤であり、通常洗剤に用いられる公知のものを使用できる。かかる非石鹼性の陰イオン界面活性剤としては例えば直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸塩、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸メチルエステル塩、アルキル硫酸塩、アルケニル硫酸塩、及びポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩から選ばれる少なくとも一種が挙げられる。これらの具体例としては、アルキル鎖の平均炭素原子数が12～18の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル鎖の平均炭素原子数が14～18の $\alpha$ -スルホ脂肪酸塩又はそのメチルエステル塩、アルキル鎖の平均炭素原子数が12～18の $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、アルキル又はアルケニル鎖の平均炭素原子数が12～22であるアルキル硫酸塩又はアルケニル硫酸塩、エチレンオキサイドの平均付加モル数が1～4のポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩等である。これらの塩の対イオンとしてはアルカリ金属イオンが洗浄力を向上する上でさらに好適である。

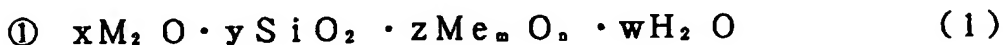
#### (B) 結晶性アルカリ金属ケイ酸塩

本発明に用いられるアルカリ金属ケイ酸塩は、0.1重量%の分散液の25℃での最大pH値が11以上を示し、分散液1リットルを0.1規定の塩酸水溶液を用いてpH10まで低下させるのに5ml以上を必要とするものである。結晶

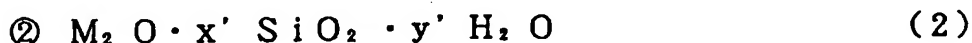
化させることによりアルカリ能のみならずイオン交換能を付与することが可能となり、洗剤組成物の標準使用量を更に少なくすることができる。成分(B)の少なくとも一部がビルダー粒子中に配合されるが、成分(B)全部がビルダー粒子中に配合されていることがより好ましい。

本発明に用いられる結晶性アルカリ金属ケイ酸塩としては、アルカリ金属ケイ酸塩の $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  (但し、Mはアルカリ金属原子を表す。)が、モル比で0.5~2.6であるものが好ましく用いられる。また、より好適な $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ のモル比は1.5~2.2である。イオン交換能や耐吸湿性の観点から、上記モル比は0.5以上が好ましく、アルカリ能の観点からモル比は2.6以下が好ましい。一方、前記従来技術で述べた特許公報に用いられる結晶性アルカリ金属ケイ酸塩は、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 比(S/N比)が1.9~4.0であるが、本発明においてS/N比が2.6を超える結晶性アルカリ金属ケイ酸塩は本発明の効果を得ることができず、少ない使用量で優れた洗浄力を得ることができる洗剤を作ることは困難である。

本発明に用いられる結晶性アルカリ金属ケイ酸塩のうち、好ましくは次の組成を有するものが例示される。



(式中、Mは周期律表のIa族元素を表し、MeはIIa、IIb、IIIa、IVaもしくはVIII族元素から選ばれる1種以上を表し、 $y/x=0.5\sim 2.6$ 、 $z/x=0.01\sim 1.0$ 、 $n/m=0.5\sim 2.0$ 、 $w=0\sim 20$ である。)



(式中、Mはアルカリ金属原子を表し、 $x'=1.5\sim 2.6$ 、 $y'=0\sim 20$ である。)

まず、上記①の組成の結晶性アルカリ金属ケイ酸塩について説明する。

一般式(1)において、Mは周期律表のIa族元素から選ばれ、Ia族元素としてはNa、K等が挙げられる。これらは単独であるいは2種以上の組み合わせ



で用いてもよく、例えば $\text{Na}_2\text{O}$ と $\text{K}_2\text{O}$ とが混合して $\text{M}_2\text{O}$ 成分を構成していてもよい。

$\text{Me}$ は周期律表のIIa, IIb, IIIa, IVa又はVIII族元素から選ばれ、例えば $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Fe}$ 等が挙げられる。これらは特に限定されるものではないが、資源及び安全上の点から好ましくは $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ である。また、これらは単独であるいは2種以上の組み合わせで用いてもよく、例えば $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ などが混合して $\text{Me}_n\text{O}_n$ 成分を構成していてもよい。

また、本発明における結晶性アルカリ金属ケイ酸塩においては、水和物であってもよく、この場合の水和量は $w = 0 \sim 20$ の範囲である。

また、一般式(1)において $y/x$ が好ましくは $0.5 \sim 2.6$ であり、さらに好ましくは $1.5 \sim 2.2$ である。耐水溶性の観点から、 $y/x$ は $0.5$ 以上が好ましい。耐水溶性が不十分である場合、ケーキング性、溶解性等の洗剤組成物の粉末物性に著しく悪影響を及ぼす傾向がある。アルカリ剤及びイオン交換体として十分に機能する観点から、 $y/x$ は $2.6$ 以下が好ましい。

$z/x$ は好ましくは $0.01 \sim 1.0$ であり、さらに好ましくは $0.02 \sim 0.9$ であり、特に好ましくは $0.02 \sim 0.5$ である。耐水溶性の観点から $z/x$ は $0.01$ 以上が好ましく、イオン交換体として十分に機能する観点から $1.0$ 以下が好ましい。

$x$ 、 $y$ 、 $z$ は前記の $y/x$ 及び $z/x$ に示されるような関係であれば、特に限定されるものではない。なお、前記のように $x\text{M}_2\text{O}$ が例えば $x'\text{Na}_2\text{O} \cdot x''\text{K}_2\text{O}$ となる場合は、 $x$ は $x' + x''$ となる。このような関係は、 $z\text{Me}_n\text{O}_n$ 成分が2種以上のものからなる場合における $z$ においても同様である。また、 $n/m = 0.5 \sim 2.0$ は、当該元素に配位する酸素イオン数を示し、実質的には $0.5$ 、 $1.0$ 、 $1.5$ 、 $2.0$ の値から選ばれる。

①の組成の結晶性アルカリ金属ケイ酸塩は、 $\text{M}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Me}_n\text{O}_n$ の三成分よりなっている。したがって、本発明における結晶性アルカリ金属ケイ酸

塩を製造するには、各成分にすることができるものがその原料として必要になるが、本発明においては特に限定されることなく公知の化合物が、適宜用いられる。例えば、 $M_2O$ 成分、 $Me_2O$ 成分としては、各々の当該元素の単独或いは複合の酸化物、水酸化物、塩類、当該元素含有鉱物が用いられる。具体的には例えば、 $M_2O$ 成分の原料としては、 $NaOH$ 、 $KOH$ 、 $Na_2CO_3$ 、 $K_2CO_3$ 、 $Na_2SO_4$ 等が挙げられ、 $Me_2O$ 成分の原料としては、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 $Ca(OH)_2$ 、 $Mg(OH)_2$ 、 $MgO$ 、 $ZrO_2$ 、ドロマイト等が挙げられる。 $SiO_2$ 成分としてはケイ石、カオリン、タルク、熔融シリカ、ケイ酸ソーダ等が用いられる。

①の組成の結晶性アルカリ金属ケイ酸塩の調製方法は、目的とする結晶性アルカリ金属ケイ酸塩の $x$ 、 $y$ 、 $z$ の値となるように所定の量比で上記の原料成分を混合し、好ましくは $300 \sim 1500^\circ C$ 、さらに好ましくは $500 \sim 1000^\circ C$ 、特に好ましくは $600 \sim 900^\circ C$ の範囲で焼成して結晶化させる方法が例示される。この場合、加熱温度が $300^\circ C$ 以上であることが結晶化を十分に完了させ、よって耐水溶性を良好に維持する点から好ましい。また、加熱温度が $1500^\circ C$ 以下であることがイオン交換能を良好に維持する点から好ましい。加熱時間は好ましくは $0.1 \sim 24$ 時間である。このような焼成は、電気炉、ガス炉等の加熱炉で行うのが好ましい。

次に、前記②の組成の結晶性アルカリ金属ケイ酸塩について説明する。

この結晶性アルカリ金属ケイ酸塩は、一般式(2)



(式中、 $M$ はアルカリ金属原子を表し、 $x' = 1.5 \sim 2.6$ 、 $y' = 0 \sim 2.0$ である。)

で表されるものであるが、一般式(2)中の $x'$ 、 $y'$ が $1.7 \leq x' \leq 2.2$ 、 $y' = 0$ のものが好ましく、陽イオン交換能が好ましくは少なくとも $100 CaCO_3 mg/g$ 以上、さらに好ましくは $200 \sim 400 CaCO_3 mg/g$ のも

のが使用でき、本発明におけるイオン捕捉能を有する物質の一つである。

本発明における結晶性アルカリ金属ケイ酸塩は、このようにアルカリ能とアルカリ緩衝効果を有し、更にイオン交換能を有するため、その配合量を適宜調整することにより、前述の洗浄条件を好適に調整することができる。

かかる結晶性アルカリ金属ケイ酸塩は、特開昭60-227895号公報にその製法が記載されており、一般的には無定形のガラス状ケイ酸ソーダを200～1000℃で焼成して結晶性とすることによって得られる。合成方法の詳細は例えば Phys. Chem. Glasses. 7, 127-138(1966)、Z. Kristallogr., 129, 396-404(1969) 等に記載されている。この結晶性アルカリ金属ケイ酸塩は例えばヘキスト社より商品名「Na-SKS-6」( $\delta$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ )として、粉末状、顆粒状のものが入手できる。また、特開平7-187655号公報にはナトリウムだけでなくカリウムを特定量含有させた結晶性アルカリ金属ケイ酸塩が示されている。

本発明における成分(B)の結晶性アルカリ金属ケイ酸塩は上述の如く優れたアルカリ能及びアルカリ緩衝能を示す。この点より本発明においてアルカリ金属ケイ酸塩はゼオライト等のアルミノケイ酸塩と容易に区別される。また炭酸ソーダや炭酸カリウムと比較してもアルカリ剤としても優れるものである。

本発明における結晶性アルカリ金属ケイ酸塩は、イオン交換容量として好ましくは少なくとも100  $\text{CaCO}_3$  mg/g以上、さらに好ましくは200～600  $\text{CaCO}_3$  mg/gを有するものであり、また、25℃で30分攪拌した場合におけるSi溶出量がSiO<sub>2</sub>換算で通常110 mg/gより少ないものが好ましく、特に100 mg/g以下のものが、本効果を満たす上でより好ましい。

本発明において、前記①及び②の組成の結晶性アルカリ金属ケイ酸塩は、それぞれ単独であるいは2種以上を併用して用いられる。また、本発明において用いられる結晶性アルカリ金属ケイ酸塩は、アルカリ金属炭酸塩等の他のアルカリ剤を加えた、洗浄剤組成物中のすべてのアルカリ剤のうち50～100重量%を占めることが好ましく、より好ましくは70～100重量%占めるものである。皮

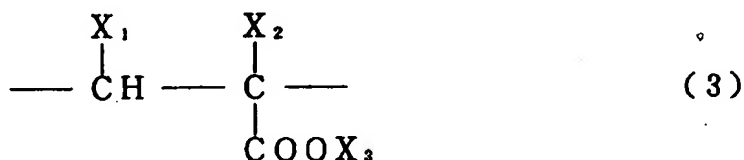
脂汚れの自己乳化効果を強力に促進するという観点から、50重量%以上が好ましい。

また、本発明においては結晶性アルカリ金属ケイ酸塩の他のケイ酸塩としてJIS 1号、2号、3号ケイ酸ナトリウム等の無定形のアルカリ金属ケイ酸塩を噴霧乾燥粒子の骨格形成剤として使用することができる。従って、洗剤組成物の使用量をより少なくするためには、無定形アルカリ金属ケイ酸塩は実質的に全組成物中の10重量%以下が好ましく、より好ましくは1～7重量%である。

(C) 結晶性アルカリ金属ケイ酸塩〔(B)成分〕以外の金属イオン封鎖剤

本発明における結晶性アルカリ金属ケイ酸塩以外の金属イオン封鎖剤は、Caイオン捕捉能が200CaCO<sub>3</sub>mg/g以上のものが使用され、より好ましくは300CaCO<sub>3</sub>mg/g以上のものが用いられる。本発明ではカルボン酸系ポリマーとゼオライト等のアルミノケイ酸塩が好適である。

イオン捕捉能を有する重合体の具体例としては、一般式(3)で表される繰り返し単位を有する重合体あるいは共重合体が挙げられる。



(式中、X<sub>1</sub>はメチル基、水素原子又はCOOX<sub>3</sub>基を示し、X<sub>2</sub>はメチル基、水素原子又は水酸基を示し、X<sub>3</sub>は水素原子、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン又は2-ヒドロキシエチルアンモニウムイオンを示す。)

一般式(3)において、アルカリ金属イオンとしては、Na、K、Liイオン等が挙げられ、アルカリ土類金属イオンとしては、Ca、Mgイオン等が挙げられる。

本発明に用いられる重合体あるいは共重合体は、例えばアクリル酸、(無水)

マレイン酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -ヒドロキシアクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、及びその塩等の重合反応、又は各モノマーの共重合反応、あるいは他の重合性モノマーとの共重合反応によって合成されるものである。このとき共重合に用いられる他の共重合モノマーの例としては、例えばアコニット酸、イタコン酸、シトラコン酸、フマル酸、ビニルホスホン酸、スルホン化マレイン酸、ジイソブチレン、スチレン、メチルビニルエーテル、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ペンテン、ブタジエン、イソプレン、酢酸ビニル（及び共重合後に加水分解した場合はビニルアルコール）、アクリル酸エステル等が挙げられるが、特に限定されるものではない。なお、重合反応は特に限定されることなく、通常公知の方法を用いることができる。

また、引用によりその開示が本明細書に取り込まれる、特開昭54-52196号公報記載のポリグリオキシル酸等のポリアセタールカルボン酸重合体を用いることもできる。

本発明において上記の重合体、共重合体としては、重量平均分子量が好ましくは800～100万のものが用いられ、さらに好ましくは、5000～20万のものが用いられる。

また、共重合させる場合の一般式(3)の繰返し単位と他の共重合モノマーとの共重合率も特に限定されないが、好ましくは一般式(3)の繰返し単位／他の共重合モノマー＝1／100～90／10の範囲の共重合比率である。

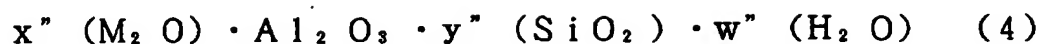
本発明において、上記の重合体あるいは共重合体は、全組成物中に好ましくは1～50重量%、より好ましくは2～30重量%、更に好ましくは5～15重量%配合される。

また、成分(C)の金属イオン封鎖剤としては、

(C-i) 上記の、Caイオン捕捉能が200CaCO<sub>3</sub>mg/g以上のカルボキシレート重合体及び

(C-ii) 下記式(4)で示されるイオン交換容量が200CaCO<sub>3</sub>mg/g

以上のアルミノケイ酸塩



(式中、Mはナトリウム原子、カリウム原子等のアルカリ金属原子、 $x''$ 、 $y''$ 、 $w''$  は各成分のモル数を表し、一般的には  $0.7 \leq x'' \leq 1.5$ 、 $0.8 \leq y'' \leq 6$ 、 $w''$  は  $0 \sim 20$  である。)

を含有し、成分 (C-ii) に対する成分 (C-i) の割合が重量比で  $(C-i) / (C-ii) = 1/20 \sim 4/1$ 、好ましくは  $1/9 \sim 4/1$  であり、(C-i) 及び (C-ii) の合計量が成分 (C) の金属イオン封鎖剤の  $70 \sim 100$  重量%を占めるものが、より好ましい。

上記のアルミノケイ酸塩としては、結晶性のものと非晶質のものが例示されるが、結晶性のものとしては、特に次の一般式で示されるものが好ましい。



(式中、 $y$  は  $1.8 \sim 3.0$  の数を表し、 $w$  は  $1 \sim 6$  の数を表す。)

結晶性アルミノケイ酸塩 (ゼオライト) としては、A型、X型、P型ゼオライトに代表される平均一次粒子径  $0.1 \sim 10 \mu m$  の合成ゼオライトが好適に使用される。ゼオライトは粉末、ゼオライトスラリー又はスラリーを乾燥して得られるゼオライト凝集乾燥粒子として用いてもよい。また上記の形態を有するゼオライトを組み合わせ用いてもよい。

上記の結晶性アルミノケイ酸塩は、常法により製造することができる。例えば、引用によりその開示が本明細書に取り込まれる、特開昭50-12381号公報及び特開昭51-12805号公報に記載の方法を用いることができる。

一方、上記の結晶性アルミノケイ酸塩と同様の一般式で示される、非晶質アルミノケイ酸塩は、常法により製造することができる。例えば、 $Si O_2$  と  $M_2 O$  (Mはアルカリ金属原子を意味する) のモル比が  $Si O_2 / M_2 O = 1.0 \sim 4.0$  であり、 $H_2 O$  と  $M_2 O$  のモル比が  $H_2 O / M_2 O = 12 \sim 200$  であるケイ酸アルカリ金属塩水溶液を用いて、これに  $M_2 O$  と  $Al_2 O_3$  のモル比が  $M_2$

$O/Al_2O_3 = 1.0 \sim 2.0$  であり、 $H_2O$  と  $M_2O$  のモル比が  $H_2O/M_2O = 6.0 \sim 500$  である低アルカリアルミン酸アルカリ金属塩水溶液を好ましくは  $15 \sim 60^\circ C$ 、さらに好ましくは  $30 \sim 50^\circ C$  の温度のもとで強攪拌下に添加する。

次いで生成した白色沈殿物スラリーを好ましくは  $70 \sim 100^\circ C$ 、さらに好ましくは  $90 \sim 100^\circ C$  の温度で、好ましくは 10 分以上 10 時間以下、さらに好ましくは 5 時間以下加熱処理し、その後濾過、洗浄、乾燥する事により有利に得る事ができる。このとき添加方法は、低アルカリアルミン酸アルカリ金属塩水溶液にケイ酸アルカリ金属塩水溶液を添加する方法であってもよい。

この方法によりイオン交換能  $100 CaCO_3 mg/g$  以上、吸油能  $80 ml/100 g$  以上の非晶質アルミノケイ酸塩吸油担体を容易に得る事ができる（引用によりその開示が本明細書に取り込まれる、特開昭 62-191417 号公報、特開昭 62-191419 号公報参照）。

その他の成分 (C) の金属イオン封鎖剤としては、アミノトリ（メチレンホスホン酸）、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）、及びそれらの塩、2-ホスホノブタン-1, 2-ジカルボン酸の塩等のホスホノカルボン酸の塩、アスパラギン酸塩、グルタミン酸塩等のアミノ酸の塩、ニトリロ三酢酸塩、エチレンジアミン四酢酸塩等のアミノポリ酢酸塩などが挙げられる。

成分 (C) をビルダー粒子に配合する場合は、粉状物質は結晶性アルカリ金属ケイ酸塩と混合する等して配合する方法、またアルミノケイ酸塩はビルダー粒子の被覆剤として使用する方法の他に、アルミノケイ酸塩や、硫酸ナトリウム、炭酸塩等の無機物質及び成分 (C) の有機物質（例えば、一般式 (3) で示したような重合体）を含有するスラリーを噴霧乾燥した噴霧乾燥粒子として配合する方法を用いることができる。勿論成分 (C) はビルダー粒子以外の粒子に存在して

もよい。

上記成分(B)及び成分(C)は金属イオン封鎖能を示す物質であるが、金属イオン封鎖物質のイオン捕捉能の測定方法は、用いる金属イオン封鎖物質がイオン交換体であるかキレート剤であるかによって異なり、本発明における金属イオン封鎖能の測定方法について詳述すると、次のようになる。

#### イオン交換体

イオン交換体0.1gを精秤し、塩化カルシウム水溶液(濃度は $\text{CaCO}_3$ として500ppm)100ml中に加え、25℃で60分間攪拌した後、孔サイズ0.2 $\mu\text{m}$ のメンブランフィルター(アドバンテック社、ニトロセルロース製)を用いて濾過を行い、その濾液10ml中に含まれるCa量をEDTA滴定により測定する。その値よりイオン交換体のカルシウムイオン交換容量(カチオン交換容量)を求める。

たとえば本発明では、結晶性アルカリ金属ケイ酸塩、アルミノケイ酸塩(ゼオライト他)などの無機物質をイオン交換体として測定している。

#### キレート剤

カルシウムイオン電極を用いて、キレート剤のカルシウムイオン捕捉能を下記のようにして測定する。なお、溶液は全て以下の緩衝液を用いて調製する。

緩衝液; 0.1M- $\text{NH}_4\text{Cl}$ - $\text{NH}_4\text{OH}$  buffer (pH10.0)

##### (1) 検量線の作成

標準カルシウムイオン溶液を作成し、電位測定をとり、図1の如きカルシウムイオン濃度の対数と電位の関係を示す検量線を作成する。

##### (2) カルシウムイオンの捕捉能の測定

約0.1gのキレート剤を秤量し、100mLメスフラスコに仕込み、上記の緩衝液でメスアップする。このようにして調製されたキレート剤含有緩衝液に、カルシウムイオン濃度が20000ppm( $\text{CaCO}_3$ 換算)に相当する $\text{CaCl}_2$ 水溶液(pH10.0)をビュレットから滴下する。滴下は $\text{CaCl}_2$ 水溶



液を0.1～0.2 mLずつ加えて行い、その時の電位を読み取る。また、キレート剤を含有しない緩衝液にも同様に $\text{CaCl}_2$ 水溶液滴下を行う。この溶液をブランク溶液と称する。図1の検量線よりカルシウムイオン濃度を求め、 $\text{CaCl}_2$ 水溶液の滴下量とカルシウムイオン濃度の関係をグラフに示す(図2)。図2中、線Pはブランク溶液(キレート剤を使用しない緩衝液を用いた場合)のデータを示し、線Qはキレート剤含有緩衝液を用いた場合のデータを示す。線Qの延長線と、横軸との交点をAとし、Aにおけるブランク溶液のカルシウムイオン濃度から、キレート剤のカルシウムイオン捕捉能を求める。

たとえば本発明では、クエン酸塩などのポリカルボン酸塩並びにアクリル酸-マレイン酸コポリマー等のカルボキシレート重合体を、キレート剤として測定している。

本発明の高密度粒状洗剤組成物は、前記した成分(A)、(B)、及び(C)をそれぞれ特定の割合で含有してなり、成分(B)の結晶性アルカリ金属ケイ酸塩の少なくとも一部、もしくは全部がビルダー粒子中に含有され、非石鹼性陰イオン界面活性剤を10重量%未満含有するビルダー粒子中に含有されるものであるが、更に、この種の高密度洗剤に配合されるその他の成分を場合により配合できる。

本発明の組成物に配合できるその他の成分として、非イオン界面活性剤が挙げられる。非イオン界面活性剤はビルダー粒子のバインダーとして使用されるものであるが、ビルダー粒子以外に配合してもよい。

非イオン界面活性剤としては特に限定されるものではなく、通常用いられる公知のものを使用できる。具体的には以下のものが例示される。

即ち、ポリオキシエチレンアルキルエーテルやポリオキシプロピレンアルキルエーテル等のポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、

ポリオキシエチレン脂肪酸アルキルエステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、高級脂肪酸アルカノールアミド、アルキルグリコシド、アルキルグルコースアミド、アルキルアミノオキサイド等が挙げられる。

これらのうち、非イオン界面活性剤としてはポリオキシアルキレンアルキルエーテルが好ましく、アルキル基の平均炭素原子数が10～18のアルコールにアルキレンオキサイドを付加させたものがより好ましい。ここで使用されるアルコールは1級又は2級のものが好ましく、そのアルキル基としては直鎖でも分岐鎖でも良い。アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等が挙げられる。また、アルキレンオキサイドの付加の程度は、平均として4～10モルが好ましい。

プロピレンオキサイド付加物としては、予めエチレンオキサイドを平均1～10モル付加させたものにプロピレンオキサイドを1～4モル付加させたものが使用される。エチレンオキサイド付加物としては、平均付加モル数10以下のポリオキシエチレンアルキルエーテルが挙げられる。

更に好ましくは、炭素原子数12～14の直鎖又は分岐鎖の1級又は2級のアルコールに、エチレンオキサイドが平均3～9モル、さらに好ましくは4～6.5モル、特に4～6モル付加したポリオキシエチレンアルキルエーテルである。非イオン界面活性剤はビルダー粒子を含めて洗剤組成物中に最大20重量%配合してもよい。

その他界面活性剤としては、牛脂やパーム油、ヤシ油由来の脂肪酸及び／又はアルカリ金属脂肪酸塩を配合することができるが、配合する場合は本発明の洗剤組成物中の12重量%以下が好ましく、より好ましくは0.5～8重量%である。その他には従来より洗剤に配合することが知られているアルキルトリメチルアミン塩等の第4級アンモニウム塩や第3級アミン等の陽イオン界面活性剤やカルボ

キシ型又はスルホベタイン型等両性界面活性剤を本効果を損なわない限り配合してもよい。

本発明では非イオン界面活性剤、特に好ましくは前記ポリオキシエチレンアルキルエーテルを、全洗剤組成の5重量%以上配合し、さらに他の界面活性剤成分を併用する場合において以下の組成重量比を満たす限り、洗浄力を更に向上させることが可能になる。即ち、石鹼、陽イオン界面活性剤、両性界面活性剤を除いた全界面活性剤に対する結晶性アルカリ金属ケイ酸塩の配合比率が重量比で好ましくは9/1～1/2、さらに好ましくは9/1～9/11の時が本発明において特に好ましい組成となる。

本発明におけるその他の成分としては、アルカリ剤として、無定形のアルカリ金属ケイ酸塩に加え、塩化物、炭酸塩、亜硫酸塩などアルカリ金属塩及びアルコールアミン等の有機アミン類などの種々のものが挙げられる。また噴霧乾燥粒子を加工して高密度化する場合では、骨格物質として硫酸ナトリウムを配合することができるが、好ましくは8重量%以下、さらに好ましくは0.5～6重量%である。またその他骨格物質としては前述の無定形のケイ酸ナトリウムやカルボン酸系のポリマーも使用することができる。

また、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の非解離高分子、ジグリコール酸、ヒドロキシカルボン酸塩等の有機酸の塩等のビルダー、カルボキシメチルセルロースといった一般的に洗剤に配合することが知られている色あせ防止剤、再汚染防止剤などが挙げられる。

その他に本発明の高密度粒状洗剤組成物は、以下の様な成分も含有する事ができる。即ち、炭素原子数1～4程度の低級アルキルベンゼンスルホン酸塩、スルホコハク酸塩、タルク、カルシウムシリケート等のケーキング防止剤、第3ブチルヒドロキシトルエン、ジスチレン化クレゾール等の酸化防止剤の他に、市販のスチルベン型やビフェニル型の蛍光染料を通常知られているように単独又は併用する使用方法や、青味付剤、また引用によりその開示が本明細書に取り込まれる、

特開昭 63-101496 号公報や特開平 5-202387 号公報に記載された高密度洗剤に適した香料の種類ないしその使用等の他に、市販されているプロテアーゼ、リパーゼ、セルラーゼ、アミラーゼ等の酵素や過炭酸ナトリウムなどの漂白剤又はテトラアセチルエチレンジアミン等の漂白活性化剤を別粒子としてドライブレンドしてもよく、これらについては特に限定されず、目的に応じた配合がなされてよい。

本発明の衣料用高密度洗剤組成物の嵩密度は  $0.7 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは  $0.7 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$  である。同じ使用量（重量）であっても嵩密度が高いほど一回使用容量が少なくなる点から、嵩密度は高いほうが好ましいが、高すぎると溶解性が低下する場合があります。なお成分（A）、成分（B）及び成分（C）の合計量は洗剤中の好ましくは 70 重量%～99 重量%、さらに好ましくは 80 重量%～99 重量%を占めることで特に使用量を少なくすることができる。なお成分（A）、成分（B）及び成分（C）以外には香料成分、蛍光染料、酵素粒子、場合により漂白剤及び漂白活性化剤を考慮した配合組成が検討される。

また、本発明においては、前記したビルダー粒子や、酵素粒子、漂白剤並びに漂白活性化剤粒子以外の成分は 1 つの粒子として構成されていることが好ましい。特に非石鹼性の陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、ゼオライト、アルカリ金属炭酸塩や無定形のアルカリ金属ケイ酸塩等のアルカリ剤もしくは骨格剤、並びにカルボン酸系ポリマーを含有してなるような公知の高嵩密度洗剤粒子をそのまま応用してもよく、その製造方法等は現在公知の方法を用いて、組成に応じた製造条件によって製造される。例えば、高嵩密度洗剤を得るための方法としては、引用によりその開示が本明細書に取り込まれる、特開昭 61-69897 号公報、特開昭 61-69899 号公報、特開昭 61-69900 号公報、特開平 5-209200 号公報、DE 19529298 号公報に記載の方法を使用することができる。またより高嵩密度の洗剤を得る方法としては、引用によりその開

示が本明細書に取り込まれる、WO 9 5 2 6 3 9 4 号公報記載の発明を参考にすることができる。

以下、実施例等により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例等によりなんら限定されるものではない。

尚、測定値は、次に示す方法により測定した。

(1) イオン捕捉能を有する物質のイオン捕捉量 (イオン交換容量)

イオン捕捉能は、用いる金属イオン封鎖物質がイオン交換体の場合とキレート剤の場合に対応して、それぞれ以下のような方法で測定する。

金属イオン捕捉能及びカルシウムイオン捕捉能は上述の方法により測定される。なお、金属イオン封鎖剤のイオン捕捉能の表示方法として、アルカリ金属ケイ酸塩と同様に C E C (カルシウムイオン交換容量) で表示している。また、D H 硬度はイオンカップリングプラズマ法 (I C P 法) で測定する。

(2) 結晶性アルカリ金属ケイ酸塩の平均粒径及び粒度分布

平均粒径及び粒度分布の測定は、レーザー回折式粒度分布測定装置を用いて行う。すなわち、レーザー回折式粒度分布測定装置 L A - 7 0 0 型 (株) 堀場製作所製) の測定セル内に約 2 0 0 m l のエタノールを注入し、試料約 0. 5 ~ 5 m g を懸濁する。続いて、超音波を照射しながら 1 分間攪拌し、試料の分散を十分に行った後、H e - N e レーザー (6 3 2. 8 n m) を入射し、その回折/散乱パターンより粒度分布を測定する。解析は、F r a u n h o f e r 回折理論と M i e 散乱理論とを併用し、液中の浮遊粒子の粒度分布を 0. 0 4 ~ 2 6 2  $\mu$  m の範囲で測定する。平均粒径は、粒度分布のメジアン径とする。

調製例 1 (結晶性アルカリ金属ケイ酸塩 A)

2 号ケイ酸ソーダ (S i O<sub>2</sub> / N a<sub>2</sub> O モル比 = 2. 5) 1 0 0 0 重量部に水酸化ナトリウム 5 5. 9 重量部及び水酸化カリウム 8. 5 重量部を加え、ホモミキサーにより攪拌を行い水酸化ナトリウム、水酸化カリウムを溶解した。ここに、微分散した無水炭酸カルシウム 5. 2 3 重量部及び硝酸マグネシウム 6 水塩 0

13重量部を加え、ホモミキサーを用いて混合した。混合物をニッケル製坩堝に適量採り、700℃の温度で、空气中1時間焼成し、急冷後得られた焼成体を粉砕して本発明における結晶性アルカリ金属ケイ酸塩Aを得た。この粉末のイオン交換能(CEC)は305CaCO<sub>3</sub>mg/gと高いものであった。なお、得られたケイ酸塩Aの平均粒径は22μmであった。また、得られた結晶性アルカリ金属ケイ酸塩Aの組成及びCECは以下の通りである。



式中、M<sub>2</sub>O:Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O [K/Na=0.03]。

$$y/x:1.8。$$

$$Me_nO_n:CaO、MgO [Mg/Ca=0.01]。$$

$$z/x:0.02。$$

$$CEC:305CaCO_3mg/g。$$

#### 調製例2 (非晶質アルミノケイ酸塩)

イオン交換水に炭酸ソーダを溶解させ、6重量%濃度の水溶液を用意した。この水溶液132gとアルミン酸ソーダ水溶液(濃度50重量%)38.28gを容量1000mlの邪魔板付き反応槽に入れた。得られた混合溶液に、強攪拌下、2倍の水で希釈した3号水ガラス201.4gを、40℃にて、20分間かけて滴下しつつ反応させた。この際、CO<sub>2</sub>ガスを吹き込むことによって反応系のpHをコントロールし(pH=10.5)、反応速度を最適化した。続いて反応系を50℃まで加熱し、同温度で30分間攪拌した。その後、反応系にCO<sub>2</sub>ガスを吹き込み、過剰アルカリを中和した(pH=9.0)。得られた中和スラリーを、濾紙(東洋濾紙(株)製No.5C)を用いて、減圧下に濾過した。濾過ケーキを、1000倍の水で洗浄し、濾過乾燥(105℃、300torr、10時間)した。更に、解砕を行い、本発明の非晶質アルミノケイ酸塩粉体を得た。なおアルミン酸ソーダ水溶液は、1000mlの4つ口フラスコにAl(OH)<sub>3</sub>243gと48重量%NaOH水溶液298.7gを入れて混合し、攪拌下1

10℃まで加熱し、30分間溶解して調製した。

得られた非晶質アルミノケイ酸塩の組成は、原子吸光分析及びプラズマ発光分析の結果、 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 29.6$ 重量%、 $\text{SiO}_2 = 52.4$ 重量%、 $\text{Na}_2\text{O} = 18.0$ 重量%であった ( $1.0\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.10\text{SiO}_2$ )。また、イオン交換能 (CEC) は  $185\text{CaCO}_3\text{mg/g}$ 、吸油能は  $285\text{ml}/100\text{g}$ 、 $0.1\mu\text{m}$ 未満の細孔径を持つ細孔容積の比率は全細孔中9.4容積%、 $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $2.0\mu\text{m}$ 以下の細孔径を持つ細孔容積の比率は全細孔中76.3容積%、含有水分量は11.2重量%であった。

#### 実施例1

##### ビルダー粒子 (I) の調製

ゼオライト (4A型: 平均粒径  $3\mu\text{m}$ 、 $\text{CEC} = 280\text{CaCO}_3\text{mg/g}$ 、東ソー (株) 製) 3.0重量部、アクリル酸-マレイン酸コポリマー (商品名: 「ソカラ CP-5」、BASF社製、重量平均分子量70000、 $\text{CEC} = 380\text{CaCO}_3\text{mg/g}$ ) 1.0重量部、及び硫酸ナトリウム 2.5重量部を添加することにより、固形分50重量%の水性スラリーを調製した。この得られたスラリーを向流型噴霧乾燥機にて噴霧乾燥し、自重の5重量%の水分を含む噴乾粒子Lを得た。その後、この噴乾粒子L 6.9重量部と、調製例1で合成した結晶性アルカリ金属ケイ酸塩A 15.0重量部、調製例2で合成した非晶質アルミノケイ酸塩 5.0重量部、蛍光染料S (商品名: 「ホワイテックスSA」、住友化学 (株) 製) 0.5重量部を、レディゲミキサー (松坂技研 (株) 製、ジャケット付き) に投入した。上記成分をジャケット温度を  $70^\circ\text{C}$  にて保温しながら攪拌した。続いて、予め  $70^\circ\text{C}$  の状態でポリオキシエチレンアルキルエーテル (炭素原子数12~15、平均EO付加モル数7.2、商品名: 「ノニデットR-7」 (三菱化学 (株) 製)) 9.0重量部とパルミチン酸 (商品名: 「ルナックP-95」 (花王 (株) 製)) 4.5重量部をブレンドして混合物を調製し、得られた混合物をミキサー中のスプレー状で添加することにより、上記成分を更に造

粒した。なお、脂肪酸はアルカリ能の高い結晶性アルカリ金属ケイ酸塩Aの表面にて一部ないし全部が中和され、脂肪酸塩を形成した。さらに、粉末物性向上のためにゼオライト(4A型) 3.0重量部を添加することにより粒子表面を被覆した。得られたビルダー粒子(I)は嵩密度 $0.85\text{ g/cm}^3$ 、平均粒径 $448\text{ }\mu\text{m}$ であった。

#### 陰イオン界面活性剤粒子(I)の調製

ポリオキシエチレンアルキルエーテル(商品名:「エマルゲン108」、花王(株)製、EO平均付加モル数=6.0、アルキル鎖の炭素原子数は12である。) 0.6重量部、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(アルキル鎖の炭素原子数は12である。) 14.0重量部、アルキル硫酸ソーダ(アルキル鎖の炭素原子数は14である。) 4.0重量部、アクリル酸-マレイン酸コポリマー(商品名:「ソカランCP-5」、BASF社製、重量平均分子量70000、 $\text{CEC}=380\text{ CaCO}_3\text{ mg/g}$ ) 2.0重量部、ゼオライト(4A型、平均粒径 $3\text{ }\mu\text{m}$ 、 $\text{CEC}=280\text{ CaCO}_3\text{ mg/g}$ 、東ソー(株)製) 10.0重量部、ポリエチレングリコール(日本触媒(株)社製、分子量8000) 0.4重量部、炭酸ナトリウム5.0重量部、炭酸カリウム2.0重量部、JIS1号ケイ酸ナトリウム4.0重量部、硫酸ナトリウム4.0重量部、亜硫酸ナトリウム1.0重量部、及び蛍光染料T(商品名:「チノパールCBS-X」、チバガイギー(株)製) 0.1重量部を添加することにより、固形分50重量%の水性スラリーを調製した。この得られたスラリーを向流型噴霧乾燥機にて噴霧乾燥し、自重の6重量%の水分を含む噴乾粒子Mを得た。この噴乾粒子M 50.1重量部をハイスピードミキサー(深江工業(株))に投入し、これらを室温で攪拌しているところに、 $70^\circ\text{C}$ に加温したポリオキシエチレンアルキルエーテル(「エマルゲン108」) 0.5重量部をスプレー状で噴乾粒子に徐々に添加することにより造粒を行った。次いで、粉末物性向上のためにゼオライト(4A型) 3.0重量部を添加することにより得られた粒子を表面被覆した。得られた陰イオン界



面活性剤粒子 (I) は嵩密度  $0.76 \text{ g/cm}^3$ 、平均粒径  $438 \mu\text{m}$  であった。

#### 本発明品 1 の洗剤の調製

上記で得られたビルダー粒子 (I) 43.9 重量部、上記で得られた陰イオン界面活性剤粒子 (I) 53.1 重量部及びプロテアーゼ造粒物 (引用によりその開示が本明細書に取り込まれる、特開平 5-25492 号公報記載の商品名：「アルカリプロテアーゼ K-16」の造粒物、 $10 \text{ APu/g}$ ) 1.3 重量部、セルラーゼ造粒物 (引用によりその開示が本明細書に取り込まれる、特開昭 63-264699 号公報記載の商品名：「アルカリセルラーゼ K の造粒物」、 $800 \text{ u/g}$ ) 0.5 重量部、及びリパーゼ造粒物 (商品名：「リボラーゼ 100T」(NOVO Nordisk Bioindustry 社製)) 1.0 重量部を V ブレンダーに投入した。上記成分を攪拌混合しているところに、香料 0.2 重量部をスプレーを行うことで賦香し、本発明品 1 の洗剤 100.0 重量部を得た。

#### 比較品 1 の洗剤の調製

噴乾粒子 L 6.9 重量部、噴乾粒子 M 50.1 重量部及び調製例 1 で合成した結晶性アルカリ金属ケイ酸塩 A 15.0 重量部、調製例 2 で合成した非晶質アルミノケイ酸塩 5.0 重量部、及び蛍光染料 S 0.5 重量部を、レディゲミキサー (松坂技研 (株) 製、ジャケット付き) に投入した。これら成分を室温で攪拌しているところに、予め  $70^\circ\text{C}$  の状態で商品名：「ノニデット R-7」(三菱化学 (株) 製) を 9.0 重量部と、商品名：「エマルゲン 108」(花王 (株) 製) を 0.6 重量部とからなるポリオキシエチレンアルキルエーテル混合物 9.6 重量部と、パルミチン酸 (商品名：「ルナック P-95」) 4.5 重量部をブレンダーして混合物を調製し、その混合物をスプレー状で添加することにより、上記成分を更に造粒した。次いで、粉末物性向上のためにゼオライト (4A 型) 6.0 重量部を添加することにより粒子表面を被覆した。得られた比較品粒子 1 は嵩密度  $0.77 \text{ g/cm}^3$ 、平均粒径  $445 \mu\text{m}$  であった。

更に上記で得られた比較品粒子 1 の 97.0 重量部とプロテアーゼ造粒物 (特

開平5-25492号公報記載の商品名：「アルカリプロテアーゼK-16」の造粒物) 1.3重量部、セルラーゼ造粒物(商品名：「アルカリセルラーゼK」の造粒物) 0.5重量部、リパーゼ造粒物(商品名：「リポラーゼ100T」) 1.0重量部をVブレンダーに投入した。上記成分を攪拌混合しているところに、香料0.2重量部をスプレーを行うことで賦香し、比較品1の洗剤100.0重量部を得た。

得られた本発明品1と比較品1の洗剤について、それぞれ以下の方法で30℃、60%RH、2週間、後述の通りの保存容器の条件下で保存した後の洗浄力を評価する。本発明品1の洗剤の洗浄力が56.4%であるのに対し、本発明品1と同一の組成を有するものである比較品1の洗剤の洗浄力は51.2%であり、明らかに本発明品の方が優れた洗浄力を示す。

#### 洗浄力試験

上記で得られた本発明品及び比較品は、以下の条件で洗浄試験を行ったものである。

#### 人工汚染布の調製

下記組成の人工汚染液を布に付着して人工汚染布を調製した。人工汚染液の布への付着は、グラビアロールコーターを用いて人工汚染液を布に印刷することで行った。人工汚染液を布に付着させ人工汚染布を作製する工程は、グラビアロールのセル容量 $58\text{ cm}^3/\text{cm}^2$ 、塗布速度 $1.0\text{ m}/\text{min}$ 、乾燥温度 $100^\circ\text{C}$ 、乾燥時間1分で行った。布は木綿金巾2003布(谷頭商店製)を使用した。なおグラビアロールコーターを用いた人工汚染布の詳細は、引用によりその開示が本発明に取り込まれる、特開平7-270395号公報を参考にすることができる。

#### 人工汚染液の組成

ミリスチン酸	1.8重量%
パルミチン酸	3.5重量%

オレイン酸	9.6重量%
リノール酸	1.1重量%
トリオレイン	12.5重量%
スクアレン	6.0重量%
卵白レシチン液晶物	2.0重量%
鹿沼赤土	7.98重量%
カーボンブラック	0.02重量%
水道水	バランス。

#### 洗浄条件

ターボトメーターを使用して、回転数100rpm、洗濯時間10分、温度20℃、使用水3.5°DHで、本発明品1又は比較品1の洗剤にて洗濯を行った。なお通常、洗濯用水の硬度成分は $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ に代表され、その重量比は $\text{Ca}/\text{Mg}=60/40\sim85/15$ 程度であるが、ここでは水道水を使用した。「°DH」とは、Mgイオンを等モルのCaイオンに置換した際の水の硬度である。

#### 洗浄率の算出

原布及び洗浄前後の550nmにおける反射率を自記色彩計（島津製作所製）にて測定し、次式によって洗浄率D（%）を算出した。

$$D = (L_2 - L_1) / (L_0 - L_1) \times 100 (\%)$$

$L_0$  : 原布の反射率

$L_1$  : 洗浄前汚染布の反射率

$L_2$  : 洗浄後汚染布の反射率

#### 保存容器

坪量640g/m<sup>2</sup>のクラフト紙にポリプロピレンを20μmの厚さでラミネートした紙加工品で図3のようにして長さ80mm、幅135mm、高さ110mmのカーτονを組み立てた。このカートンに洗剤を750g充填し、箱の開口上部よりやや大きめのアクリル板のふたをした。

## 実施例 2

### ビルダー粒子 (II) の調製

ゼオライト (4 A 型 : 平均粒径  $3 \mu\text{m}$ 、 $\text{CEC} = 280 \text{ CaCO}_3 \text{ mg/g}$ 、東ソー (株) 製) 2.0 重量部、ポリアクリル酸ソーダ (重量平均分子量 10000、花王 (株) 製) 1.0 重量部、及び硫酸ナトリウム 1.0 重量部を添加することにより、固形分 50 重量% の水性スラリーを調製した。この得られたスラリーを向流型噴霧乾燥機にて噴霧乾燥し、自重の 5 重量% の水分を含む噴乾粒子 N を得た。その後、この噴乾粒子 N 4.2 重量部と、結晶性アルカリ金属ケイ酸塩 B (商品名 : 「SKS-6」、ヘキストクヤマ (株) 製、 $\text{CEC} = 245 \text{ CaCO}_3 \text{ mg/g}$ ) 8.0 重量部、調製例 2 で合成した非晶質アルミノケイ酸塩 2.0 重量部、及び蛍光染料 S 0.5 重量部を、レディゲミキサー (松坂技研 (株) 製、ジャケット付き) に投入した。上記成分をジャケット温度を  $70^\circ\text{C}$  にて保温しながら攪拌した。続いて、予め  $70^\circ\text{C}$  の状態でポリオキシエチレンアルキルエーテル (商品名 : 「ノニデット R-7」、三菱化学 (株) 製) 4.5 重量部とポリエチレングリコール (花王 (株) 製、重量平均分子量 7000) 2.0 重量部をブレンドして混合物を調製し、それをスプレー状で添加することにより、上記成分を更に造粒した。次いで、粉末物性向上のためにゼオライト (4 A 型) 3.0 重量部を添加することにより粒子表面を被覆した。得られたビルダー粒子 (II) は嵩密度  $0.84 \text{ g/cm}^3$ 、平均粒径  $415 \mu\text{m}$  であった。

### 陰イオン界面活性剤粒子 (II) の調製

ポリオキシエチレンアルキルエーテル (商品名 : 「エマルゲン 108」、花王 (株) 製) 1.0 重量部、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (アルキル鎖の炭素原子数は 12 である。) 20.0 重量部、アルキル硫酸ソーダ (アルキル鎖の炭素原子数は 14 である。) 6.0 重量部、牛脂脂肪酸ナトリウム 1.0 重量部、ポリアクリル酸ソーダ (重量平均分子量 10000、花王 (株) 製) 3.0 重量部、ゼオライト (4 A 型) 15.0 重量部、炭酸ナトリウム 10.0

重量部、炭酸カリウム 2.0 重量部、JIS 1 号ケイ酸ナトリウム 5.0 重量部、硫酸ナトリウム 1.5 重量部、亜硫酸ナトリウム 1.0 重量部、蛍光染料 S 0.1 重量部、蛍光染料 T（商品名：「チノパール CBS-X」、チバガイギー社製）0.2 重量部を添加することにより、固形分 50 重量%の水性スラリーを調製した。この得られたスラリーを向流型噴霧乾燥機にて噴霧乾燥し、自重の 6 重量%の水分を含む噴乾粒子 P を得た。その後、この噴乾粒子 P 70.0 重量部をハイスピードミキサー（深江工業（株））に投入し、造粒を行った。次いで、粉末物性向上のためにゼオライト（4A 型）4.0 重量部を添加することにより、粒子表面を被覆した。得られた陰イオン界面活性剤粒子（II）は嵩密度 0.75 g/cm<sup>3</sup>、平均粒径 446 μm であった。

#### 本発明品 2 の洗剤の調製

上記で得られたビルダー粒子（II）23.0 重量部、上記で得られた陰イオン界面活性剤粒子（II）74.0 重量部及びプロテアーゼ造粒物（特開平 5-25492 号公報記載の商品名：「アルカリプロテアーゼ K-16」の造粒物）1.3 重量部、セルラーゼ造粒物（商品名：「アルカリセルラーゼ K」の造粒物）0.5 重量部、及びリパーゼ造粒物（商品名：「リポラーゼ 100 T」）1.0 重量部を V ブレンダーに投入した。上記成分を攪拌混合しているところに、香料 0.2 重量部をスプレーを行うことで賦香し、本発明品 2 の洗剤 100.0 重量部を得た。

#### 比較品 2 の洗剤の調製

前述の噴乾粒子 N 4.2 重量部、噴乾粒子 P 70.0 重量部及び結晶性アルカリ金属ケイ酸塩 B（商品名：「SKS-6」）8.0 重量部、調製例 2 で合成した非晶質アルミノケイ酸塩 2.0 重量部、及び蛍光染料 S 0.3 重量部を、レディゲミキサー（松坂技研（株）製、ジャケット付き）に投入した。これら成分を室温で攪拌しているところに、予め 70℃ の状態で商品名：「ノニデット R-7」（三菱化学（株）製）4.5 重量部と、商品名：「エマルゲン 108」（花王

(株)製) 1. 0重量部からなるポリオキシエチレンアルキルエーテル混合物5. 5重量部と、ポリエチレングリコール(花王(株)製、重量平均分子量7000) 1. 0重量部をブレンドして混合物を調製し、それをスプレー状で添加することにより、上記成分を更に造粒した。次いで、粉末物性向上のためにゼオライト(4A型) 7. 0重量部を添加することにより、粒子表面を被覆した。得られた比較品2の粒子は嵩密度0. 79 g/cm<sup>3</sup>、平均粒径437 μmであった。

更に上記で得られた比較品粒子2の97. 0重量部とプロテアーゼ造粒物(特開平5-25492号公報記載の商品名:「アルカリプロテアーゼK-16」の造粒物) 1. 3重量部、セルラーゼ造粒物(商品名:「アルカリセルラーゼK」の造粒物) 0. 5重量部、及びリパーゼ造粒物(商品名:「リポラーゼ100T」) 1. 0重量部をVブレンダーに投入した。上記成分を攪拌混合しているところに、香料0. 2重量部をスプレーを行うことで賦香し、比較品2の洗剤100. 0重量部を得た。

得られた本発明品2と比較品2の洗剤について、実施例1と同様に洗浄力を評価する。その結果、本発明品2の洗剤の洗浄力が53. 4%であるのに対し、本発明品2と同一の組成である比較品2の洗剤の洗浄力は48. 7%であり、明らかに本発明品の方が優れた洗浄力を示す。

### 実施例3

#### ビルダー粒子(III)の調製

アルキル硫酸ソーダ(アルキル鎖の炭素原子数は14である。) 1. 0重量部、ゼオライト(4A型:平均粒径3 μm、CEC=280 CaCO<sub>3</sub> mg/g、東ソー(株)製) 6. 0重量部、アクリル酸-マレイン酸コポリマー(商品名:「ソカランCP-5」、BASF社製、重量平均分子量70000、CEC=380 CaCO<sub>3</sub> mg/g) 3. 0重量部、及び硫酸ナトリウム2. 5重量部を添加することにより、固形分50重量%の水性スラリーを調製した。この得られたスラリーを向流型噴霧乾燥機にて噴霧乾燥し、自重の5重量%の水分を含む噴乾粒

子Qを得た。その後、この噴乾粒子Q 1.3. 2重量部と、調製例1で合成した結晶性アルカリ金属ケイ酸塩A 25. 0重量部、調製例2で合成した非晶質アルミノケイ酸塩6. 8重量部、及び蛍光染料S 0. 4重量部を、レディゲミキサー（松坂技研（株）製、ジャケット付き）に投入し、ジャケット温度を70℃にて保温しながら攪拌した。続いて、予め70℃の状態でポリオキシエチレンアルキルエーテル（商品名：「ノニデットR-7」、三菱化学（株）製）12. 0重量部、牛脂脂肪酸6. 0重量部及びポリエチレングリコール（花王（株）製、重量平均分子量7000）0. 5重量部をブレンドして混合物を調製し、それをスプレー状で添加することにより、上記成分を更に造粒した。なお、脂肪酸はアルカリ能の高い結晶性アルカリ金属ケイ酸塩Aの表面にて一部ないし全部が脂肪酸塩に中和された。次いで、粉末物性向上のためにゼオライト（4A型）4. 0重量部を添加することにより、粒子表面を被覆した。得られたビルダー粒子（III）は嵩密度0. 79 g/cm<sup>3</sup>、平均粒径44.4 μmであった。

#### 陰イオン界面活性剤粒子（III）の調製

α-スルホ硫酸メチルエステルナトリウム塩（アルキル鎖の炭素原子数は14である。）9. 0重量部、アルキル硫酸ナトリウム（アルキル鎖の炭素原子数は14である。）3. 0重量部、ゼオライト（4A型）4. 5重量部、硫酸ナトリウム4. 5重量部、亜硫酸ナトリウム1. 0重量部及び蛍光染料S 0. 1重量部を添加することにより、固形分50重量%のスラリーを調製した。この得られたスラリーを向流型噴霧乾燥機にて噴霧乾燥し、自重の6重量%の水分を含む噴乾粒子Rを得た。その後、この噴乾粒子R 23. 5重量部、炭酸ナトリウム0. 5重量部、及び炭酸カリウム2. 0重量部をリボンミキサーに投入し、上記成分の混合を行った。得られた混合物を前押し出し造粒機（ペレッタダブル：不二パウダル（株）製）で直径が10mmの円筒状に押し出し成形して圧密化した。得られた成型物をゼオライト（4A型）2. 0重量部とともにフラッシュミル（不二パウダル（株）製）で粉碎造粒して表面被覆を行なった。得られた造粒物から

粗大物を取り除いた。得られた陰イオン界面活性剤粒子 (III) は嵩密度  $0.75 \text{ g/cm}^3$ 、平均粒径  $466 \mu\text{m}$  であった。

#### 本発明品 3 の洗剤の調製

上記で得られたビルダー粒子 (III) 67.9 重量部、上記で得られた陰イオン界面活性剤粒子 (III) 29.1 重量部及びプロテアーゼ造粒物 (特開平 5-25492 号公報記載の商品名: 「アルカリプロテアーゼ K-16」 の造粒物) 1.3 重量部、セルラーゼ造粒物 (商品名: 「アルカリセルラーゼ K」 の造粒物) 0.5 重量部、リパーゼ造粒物 (商品名: 「リボラーゼ 100T」) 1.0 重量部を V ブレンダーに投入した。上記成分を攪拌混合しているところに、香料 0.2 重量部をスプレーを行うことで賦香し、本発明品 3 の洗剤 100.0 重量部を得た。

#### 比較品 3 の洗剤の調製

調製例 1 で合成した結晶性アルカリ金属ケイ酸塩 A 25.0 重量部、調製例 2 で合成した非晶質アルミノケイ酸塩 6.8 重量部及び蛍光染料 S 0.5 重量部をリボンミキサーに投入し上記成分の混合を行った。これら成分を室温で攪拌しているところに、予め  $70^\circ\text{C}$  の状態でポリオキシエチレンアルキルエーテル (商品名: 「ノニデット R-7」、三菱化学 (株) 製) 12.0 重量部、牛脂脂肪酸 6.0 重量部及びポリエチレングリコール (花王 (株) 製、重量平均分子量 7000) 0.5 重量部をブレンドして混合物を調製し、それをスプレー状で添加した。続いて、前述の噴乾粒子 Q 13.2 重量部及び噴乾粒子 R 23.5 重量部を加え混合を行い、得られた混合物を前押し出し造粒機で直径が  $10 \text{ mm}$  の円筒状に押し出し成形して圧密化した。得られた成型物をゼオライト (4A 型) 7.0 重量部とともにフラッシュミル (不二パウダル (株) 製) で粉碎造粒して表面被覆を行なった。この得られた造粒物から粗大物を取り除いた。得られた比較品粒子 3 は嵩密度  $0.79 \text{ g/cm}^3$ 、平均粒径  $437 \mu\text{m}$  であった。

更に上記で得られた比較品粒子 3 の 97.0 重量部とプロテアーゼ造粒物 (特開平 5-25492 号公報記載の商品名: 「アルカリプロテアーゼ K-16」 の



造粒物) 1. 3重量部、セルラーゼ造粒物(商品名:「アルカリセルラーゼK」の造粒物) 0. 5重量部、リパーゼ造粒物(商品名:「リポラーゼ100T」) 1. 0重量部をVブレンダーに投入し攪拌混合しているところに、香料0. 2重量部をスプレーを行うことで賦香し、比較品3の洗剤100. 0重量部を得た。

得られた本発明品3と比較品3の洗剤について、実施例1と同様に洗浄力を評価する。その結果、本発明品3の洗剤の洗浄力が56. 7%であるのに対し、本発明品3と同一の組成である比較品3の洗剤の洗浄力は49. 7%であり、明らかに本発明品の方が優れた洗浄力を示す。

また、使用水の硬度がより高い場合の洗浄性能について、本発明品2の洗剤を用いて洗浄試験を行う。使用水が8°DH、洗濯温度が30℃の場合、洗剤濃度を0. 83g/Lとしたとき、比較品よりも長期保存による洗浄力の低下が少ないことが見いだされる。また使用水が15°DH、洗濯時間が30分、洗濯温度が40℃の場合、洗剤濃度を2. 00g/Lとしたときにおいても比較品よりも長期保存による洗浄力の低下が少ないことが見いだされる。なお、その他の洗濯条件は、上記と同じ条件にして行う。

#### 産業上の利用可能性

本発明の衣料用高密度粒状洗剤組成物によると、洗剤の標準使用量が通常のコンパクト型衣料用洗剤組成物より少なくすむ。しかも、本発明の高密度粒状洗剤組成物は、長期保存後も洗浄力を保持できる。更に、該洗剤組成物は無りんであるため、環境面での問題も少ない。

以上に述べた本発明は、明らかに同一性の範囲のものが多種存在する。そのような多様性は発明の意図及び範囲から離脱したものとはみなされず、当業者に自明であるそのようなすべての変更は、以下の請求の範囲の技術範囲内に含まれる。

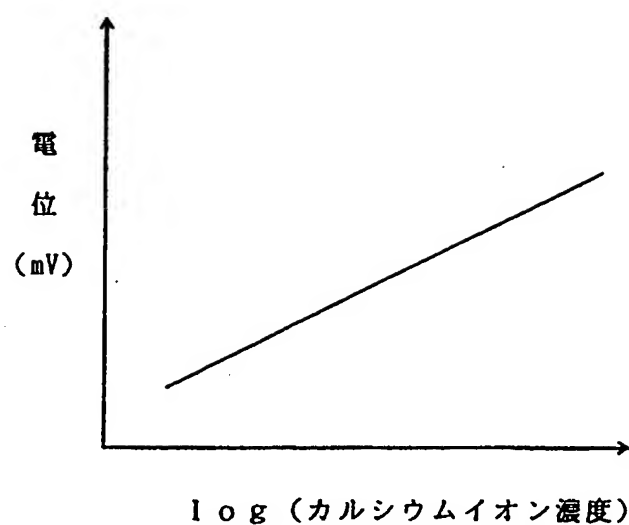
## 請求の範囲

1. (A) 1種以上の非石鹼性陰イオン界面活性剤、  
(B) 1種以上の結晶性アルカリ金属ケイ酸塩及び  
(C) 成分(B)以外の1種以上の金属イオン封鎖剤  
を含有してなり、  
成分(A)の配合量が10～50重量%、成分(B)と成分(C)の合計の配合量が30～80重量%であり、成分(C)に対する成分(B)の割合が重量比で、  
 $(B)/(C) = 1/15 \sim 5/1$ であり、且つ、(B)該結晶性アルカリ金属ケイ酸塩の少なくとも一部は、結晶性アルカリ金属ケイ酸塩、バインダー及び場合により配合されるアルミノケイ酸塩と含有してなるビルダー粒子中に配合され、更に、当該ビルダー粒子は(A)非石鹼性陰イオン界面活性剤を10重量%未満含有する、嵩密度が $0.7 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ である衣料用高密度粒状洗剤組成物。
2. 成分(B)の全部が、該ビルダー粒子中に配合されている請求項1記載の衣料用高密度粒状洗剤組成物。
3. バインダーが、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、脂肪酸、脂肪酸塩、並びにポリエチレングリコールから選ばれる少なくとも一種である請求項1又は2記載の衣料用高密度粒状洗剤組成物。
4. 結晶性アルカリ金属ケイ酸塩が $0.5 \sim 2.6$ の $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比を有するものである請求項1～3いずれか記載の衣料用高密度粒状洗剤組成物。
5. ビルダー粒子の平均粒径が、 $250 \sim 1000 \mu\text{m}$ である請求項1～

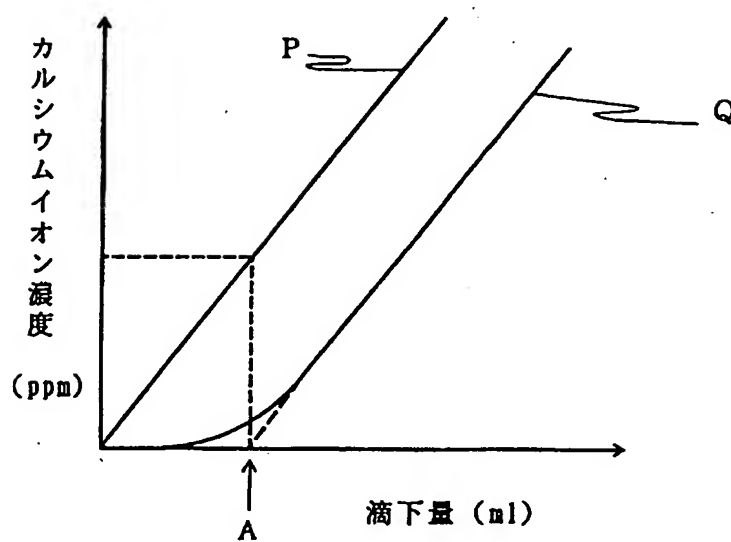
4 いずれか記載の衣料用高密度粒状洗剤組成物。

6. 結晶性アルカリ金属ケイ酸塩が、1～50  $\mu\text{m}$ の平均粒径を有するものである請求項1～5 いずれか記載の衣料用高密度粒状洗剤組成物。

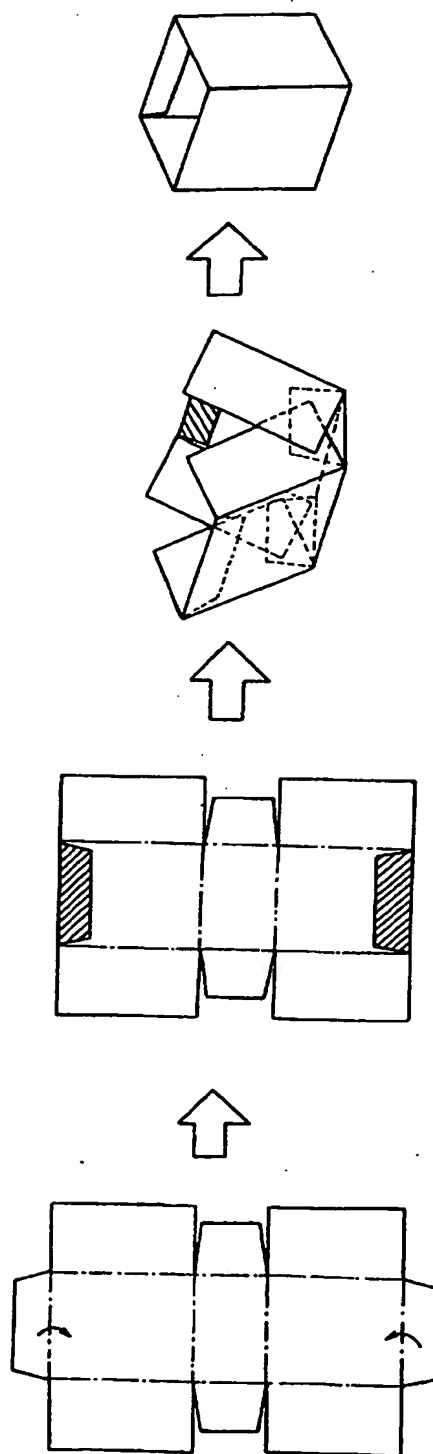
7. 非石鹼性陰イオン界面活性剤が、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸塩、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸メチルエステル塩、アルキル硫酸塩、アルケニル硫酸塩、及びポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩から選ばれる少なくとも一種である請求項1～6 いずれか記載の衣料用高密度粒状洗剤組成物。



第 1 図



第 2 図



第3図

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/00809

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> C11D17/06, C11D3/08, C11D10/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> C11D17/06, C11D3/08, C11D10/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 4-345700, A (Asahi Denka Kogyo K.K. and another), December 1, 1992 (01. 12. 92), Claim; page 3, left column, lines 12 to 26 (Family: none)	1 - 7
Y	JP, 6-116588, A (Kao Corp.), April 26, 1994 (26. 04. 94), Claim; page 3, right column, lines 11 to 20 & EP, 550048, A1 & US, 5427711, A	1 - 7
A	JP, 6-41585, A (Hoechst AG.), February 15, 1994 (15. 02. 94), Claim & EP, 563631, A1	1 - 7
P	JP, 9-31491, A (Hoechst AG.), February 4, 1997 (04. 02. 97), Claim & EP, 753568, A2	1 - 7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

June 10, 1997 (10. 06. 97)

Date of mailing of the international search report

June 17, 1997 (17. 06. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C 11D17/06, C 11D3/08, C 11D10/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C 11D17/06, C 11D3/08, C 11D10/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 4-345700, A (旭電化工業株式会社 外 1 名) 1.12月.1992(01.12.92), 特許請求の範囲, 第 3 頁左欄第 1 2 ~ 2 6 行 (ファミリーなし)	1 ~ 7
Y	JP, 6-116588, A (花王株式会社) 26.4月.1994(26.04.94), 特許請求の範囲, 第 3 頁右欄第 1 1 ~ 2 0 行 & EP, 550048, A1 & US, 5427711, A	1 ~ 7
A	JP, 6-41585, A (ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト) 15.2月.1994(15.02.94), 特許請求の範囲 & EP, 563631, A1	1 ~ 7
P	JP, 9-31491, A (ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト) 4.2月.1997(04.02.97), 特許請求の範囲 & EP, 753568, A2	1 ~ 7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.06.97

国際調査報告の発送日

17.06.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

唐 木 以 知 良 印

4 H

9 5 4 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3443